

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/008252 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/038, 7/027, 7/004, C08G 73/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008792
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-202732 2002 年 7 月 11 日 (11.07.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜一丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 金谷 隆一郎 (KANATANI, Ryuichiro) [JP/JP]; 〒416-0939 静岡県 富士市 川成島100番旭化成西アパート952 Shizuoka (JP). 木村 正志 (KIMURA, Masashi) [JP/JP]; 〒417-0855 静岡県 富士市 三ツ沢1008番36 Shizuoka (JP). 丸山 公幸 (MARUYAMA, Kimiyuki) [JP/JP]; 〒416-0933 静岡県 富士市 中丸140-1 Shizuoka (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HIGHLY HEAT-RESISTANT, NEGATIVE-TYPE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 高耐熱性ネガ型感光性樹脂組成物

(57) Abstract: A negative-type photosensitive resin composition containing (A) a photo-polymerizable polyamide having an unsaturated double bond (B) a photo-polymerizable monomer having an unsaturated double bond, (C) a photopolymerization initiator and (D) a melamine resin.

(57) 要約: (A) 光重合性の不飽和二重結合を有するポリアミド、(B) 光重合性の不飽和二重結合を有するモノマー、(C) 光重合開始剤、(D) メラミン樹脂を含有するネガ型感光性樹脂組成物が開示される。

WO 2004/008252 A1

明 細 書

高耐熱性ネガ型感光性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、電子部品の絶縁材料や半導体装置におけるパッシベーション膜、バッファークコート膜、層間絶縁膜などの耐熱性レリーフパターンの形成に用いられるネガ型感光性樹脂組成物に関する。

10 背景技術

従来、電子部品の絶縁材料や、半導体装置のパッシベーション膜、表面保護膜、層間絶縁膜などには、優れた耐熱性と電気特性、機械特性を併せ持つポリイミド樹脂が用いられている。このポリイミド樹脂の中でも、ネガ型感光性ポリイミド前駆体組成物の形で供されるものの場合、これを塗布し、露光し、現像し、熱イミド化処理等を施すことにより、耐熱性のレリーフパターン皮膜を容易に形成させることができる。このようなネガ型感光性ポリイミド前駆体組成物は、旧来の非感光性ポリイミドを用いる場合に比べて、大幅な工程短縮が可能となる特徴を有している。

しかしながら、上記のネガ型感光性ポリイミド前駆体組成物を用いる場合、その現像工程においては、現像液としてピロリドン類やケトン類などの有機溶剤を多量に用いる必要があり、安全性及び近年の環境問題への関心の高まりから、脱有機溶剤化が求められてきている。これを受け、最近になって、上記材料分野では、フォトレジストと同様に、希薄アルカリ水溶液で現像可能な耐熱性感光性樹脂材料の提案が各種なされている。

中でもアルカリ水溶液に可溶なヒドロキシポリアミド、例えば、ポリベンズオキサゾール前駆体を利用する方法が、近年注目されている。このようなものとしては、例えば、ポリベンズオキサゾール前駆体とキノンジアジドなどの光活性成分とを混合して、ポジ型感光性材料として用いる方法（特公平1-46862号公報、特開昭63-96162号公報など）や、ポリベンズオキサゾール前駆体

のフェノール性水酸基の一部に光重合性の不飽和二重結合を有する基を導入し、これと光重合性の不飽和二重結合を有するモノマー、光重合開始剤などを混合してネガ型感光性材料として用いる方法（特開 2002-12665 号公報）などが知られている。

- 5 ネガ型感光性材料においては、光重合性の不飽和二重結合等を有する樹脂が、光照射によって重合した結果、現像液に対して不溶となる。それに対して、ポジ型感光性材料においては、混合された光活性成分との相互作用によって現像液への溶解性を低下させられていた樹脂が、光照射による該光活性成分の分解により、現像液に対して溶解性となる。従って、ある樹脂を光照射部と非照射部の間の現像液に対する溶解性の差を大きくとることが可能なネガ型感光性材料として用いる場合の方が、ポジ型感光性材料として用いる場合よりも、プロセスマージンを格段に広く取ることが可能なために、現像後のレリーフパターン形成が容易である。また、一般的にネガ型感光性材料の方がポジ型感光性材料よりも組成物の保存安定性が良好である。
- 10 また、ポリベンズオキサゾール皮膜は、ポリイミド皮膜と同等の熱硬化膜特性を有していることなどから、希薄アルカリ水溶液で現像可能なネガ型感光性ポリベンズオキサゾール前駆体は、有機溶剤現像型のネガ型感光性ポリイミド前駆体の有望な代替材料として注目されている。

- 20 一方で、上記材料が用いられる半導体装置のパッケージング方法の変遷も著しい。近年は集積度や機能の向上とチップサイズ矮小化の観点から、パッケージを多層配線化する傾向が著しく、当該構造の形成過程でポリイミド皮膜やポリベンズオキサゾール皮膜が晒される条件も、以前に増して多様化している。そのため半導体材料にも強酸、強塩基などに対する、より一層の耐薬品性が要求されるようになってきている。

- 25 また、同様の理由から、半導体装置のプリント配線基板への実装方法も、従来の金属ピンと鉛-錫共晶ハンダによる実装方法から、より高密度実装が可能な BGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージング）など、半導体装置のポリイミド皮膜やポリベンズオキサゾール皮膜が、直接ハンダバンパに接触する方法へと変化しつつある。用いられるハンダも、環境負荷低減の目

的で、鉛フリーの高融点ハンダに置き換わりつつあり、またバンプ用ハンダは、基板実装用のものより、更に高融点のものを用いるのが一般的である。

つまり、半導体装置のポリイミド皮膜やポリベンズオキサゾール皮膜が、ハンダバンプのリフロー工程などにおいて、フラックスに接触しつつ、これまでにない高温に晒されることとなり、より一層の耐熱性、高温耐フラックス性が要求されるようになってきている。

本発明の課題は、加熱硬化後に極めて高い耐熱性、耐薬品性を有するレリーフパターンを基材上に形成する方法、及びそのために使用される高性能なネガ型感光性樹脂組成物を提供することである。また、該方法、又は該ネガ型感光性樹脂組成物を用いる半導体装置の製法を提供することである。

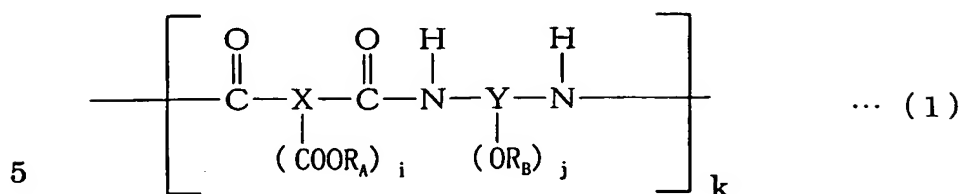
発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、現像によってレリーフパターンを形成した後のポリアミド皮膜を200℃以上で加熱してポリイミド、又はポリベンズオキサゾール骨格構造へ変換させる際に、同時にこれを分子間架橋し得るか、もしくはそれ自身が架橋ネットワークを形成しうる化合物（以下、架橋剤という。）を添加することによって、耐熱性及び耐薬品性をさらに向上させた架橋ポリイミド、又は架橋ポリベンズオキサゾール骨格構造を有する皮膜を得ることができることを見出だした。そして、種々の架橋剤を試みた結果、メラミン樹脂を本発明に用いられる特定のネガ型感光性樹脂組成物中に添加することにより、前述の課題を高いレベルで解決できることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本願は、以下の発明を提供する。

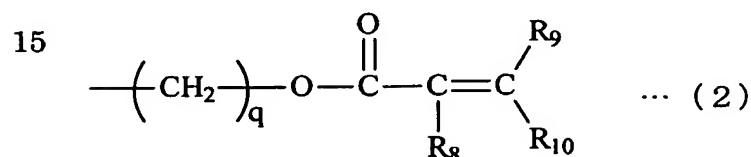
- 25 (I) (A) 光重合性の不飽和二重結合を有する下記式(1)で表される構造単位を有するポリアミド：100質量部、
- (B) 光重合性の不飽和二重結合を有するモノマー：1～50質量部、
- (C) 光重合開始剤：1～20質量部、及び
- (D) メラミン樹脂：5～30質量部、

を含有するネガ型感光性樹脂組成物。



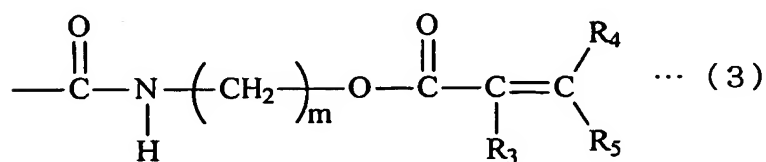
(式中、Xは2～4価の芳香族基、Yは2～4価の芳香族基、である。i及びjは0～2の整数でi+j=2を満たし、kは2～150の整数、である。R_Aは、独立に下記式(2)で表される光重合性の不飽和二重結合を有する1価の有機基、

10 又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。R_Bは、独立に水素原子、又は下記式(3)で表される光重合性の不飽和二重結合を有する1価の有機基である。但し、R_Bの全モル数を100モル%とした場合、その10モル%以上、50モル%以下が下記式(3)で表される光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基である。



式中、R₈は水素原子または炭素数1～3の有機基であり、R₉、R₁₀は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3の有機基、qは2～10の整数であ

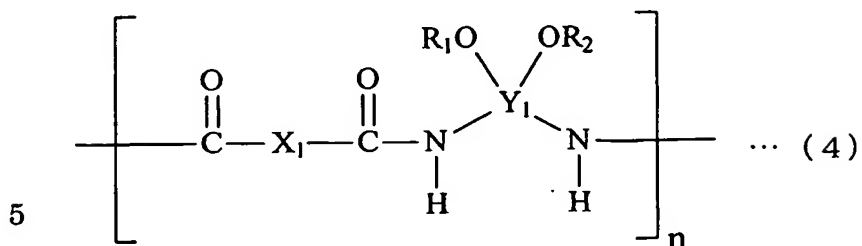
20 る。



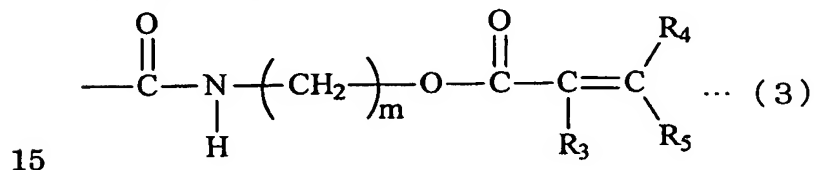
25 式中、R₃は水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、R₄及びR₅は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3の有機基であり、mは2～10の整数である)

(I I) (A) 光重合性の不飽和二重結合を有するポリアミドが、下記式(4)で表される構造単位を有するポリベンズオキサゾール前駆体である、上記

(I) に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

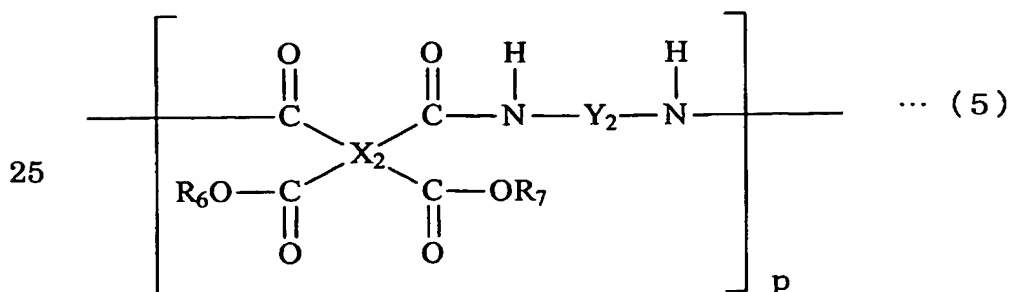


(式中、 X_1 は2価の芳香族基、 Y_1 は4価の芳香族基、であり、 n は2～150の整数である。 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子又は下記式(3)で表される光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基である。但し、 R_1 と R_2 との合計モルを100モル%とした場合、 R_1 と R_2 との10モル%以上、50モル%以下が、下記式(3)で表される、光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基である。



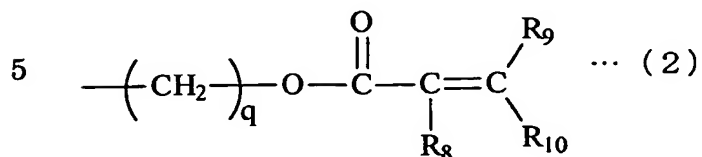
但し、 R_3 は水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、 m は2～10の整数である。)

(I I I) (A) 光重合性の不飽和二重結合を有するポリアミドが、下記式(5)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体である、上記(I)に記載のネガ型感光性樹脂組成物。



(式中、 X_2 は4価の芳香族基であって、 $-\text{COOR}_6$ 基及び $-\text{COOR}_7$ 基とそれらの隣の $-\text{CONH}-$ 基とは互いにオルト位置にある。 Y_2 は2価の芳香族

基であり、 p は2～150の整数である。 R_6 と R_7 は、それぞれ独立に、下記式(2)で表される光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基、又は炭素数1～4の脂肪族基である。



但し、 R_8 は水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、 R_9 、 R_{10} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基、 q は2～10の整数である。)

10 (I V) (D) メラミン樹脂の重合度が1.0以上、2.2以下である、上記(I)～(I I I)のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

(V) (D) メラミン樹脂が、ヘキサメトキシメチル化メラミンである、上記(I)～(I I I)のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

15 (V I) (1) 上記(I)～(V)のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を基材に塗布すること、

(2) この塗膜に、パターンニングマスクを介して活性光線を照射、露光すること、

(3) 現像液を用いて塗膜の未露光部を溶解除去してレリーフパターンを形成すること、

20 (4) 200℃以上の温度で塗膜を加熱し、硬化させることを含む、

耐熱性、耐薬品性のレリーフパターンを形成する方法。

(V I I) レリーフパターンを上記(V I)に記載のレリーフパターン形成方法によって形成することを含む、半導体装置の製造方法。

(V I I I) 上記(I)～(V)のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物

25 を用いることを含む半導体装置の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

本発明について、以下に具体的に説明する。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、必須成分として、以下の4成分を含んで

なる。

A成分：光重合性の不飽和二重結合を有するポリアミド。

B成分：光重合性の不飽和二重結合を有するモノマー。

C成分：光重合開始剤。

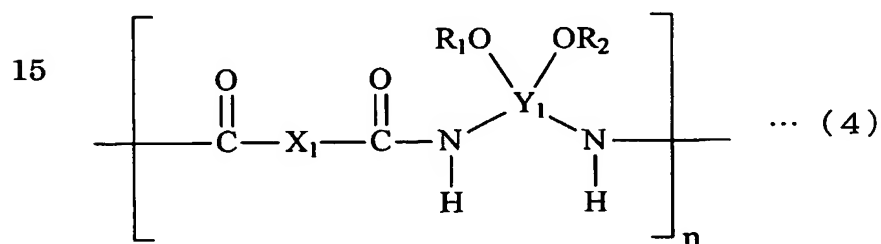
5 D成分：メラミン樹脂。

< A成分 >

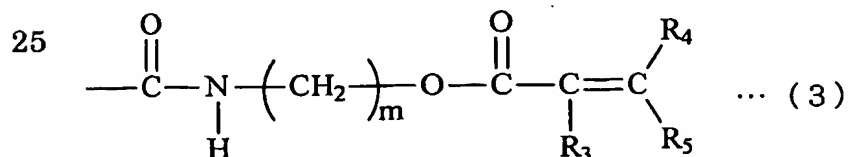
このうち、まず、前記化学式(1)で表されるA成分について説明する。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物における好ましいA成分は、光重合性の不飽
10 和二重結合を有するポリアミドであり、200℃以上で加熱環化处理を施すこと
により、ポリベンズオキサゾール又はポリイミドに変換されるものである。

本発明のA成分としては、特に、下記化学式(4)で表される構造単位を有す
るポリベンズオキサゾール前駆体が有用である。

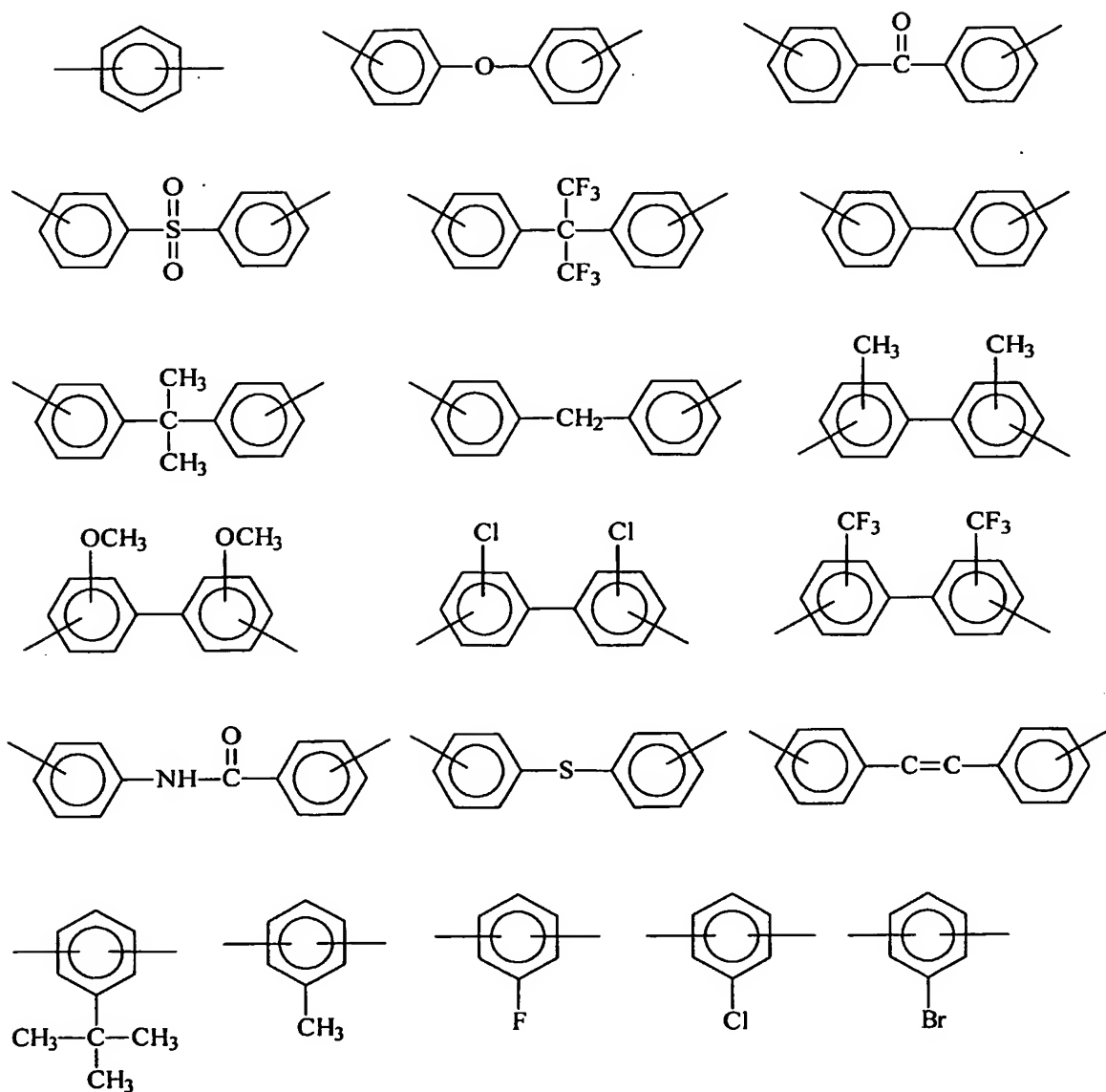


(式中X₁は2価の芳香族基、Y₁は4価の芳香族基である。nは2ないし15
20 0の整数である。R₁及びR₂はそれぞれ独立に、水素原子又は下記化学式
(3)で表される光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基である。但し、
R₁とR₂との合計モルを100モル%とした場合、R₁とR₂との10モル%
以上、50モル%以下が、下記式(3)で表される、光重合性の不飽和二重結合
を有する一価の有機基である。)



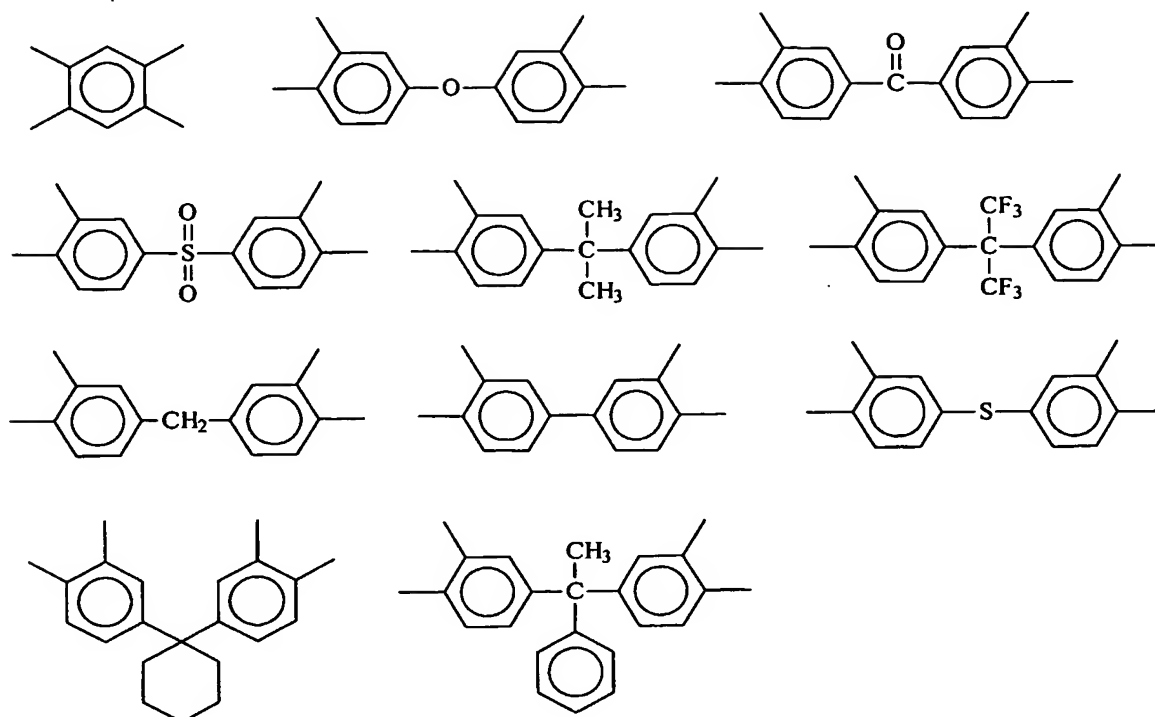
式中、R₃は水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、R₄及びR₅はそれぞ
れ独立に水素又は炭素数1～3の有機基である。mは2～10の整数である。)

上記化学式（４）中、 X_1 で示される２価の芳香族基としては、以下の構造が挙げられる。



- 5 同じく上記化学式（４）中、 Y_1 で示される４価の芳香族基としては、以下の構造が挙げられる。

9



本発明において、化学式（４）で表されるポリベンズオキサゾール前駆体は、
 まず、２価の芳香族基 X_1 を含む芳香族ジカルボン酸又はその誘導体と、４価の
 5 芳香族基 Y_1 を含むビスー（ α -アミノフェノール）類とのアミド重縮合体（ベ
 ースポリマー）を調製し、次いで、その水酸基の一部に、光重合性の不飽和二重
 結合を有する基を導入することによって得られる。

（ベースポリマーの調製）

本発明で好適に用いられる、２価の芳香族基 X_1 を含むジカルボン酸及びその
 10 誘導体としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、４，４'-ジ
 フェニルエーテルジカルボン酸、３，４'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、３，
 ３'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、４，４'-ビフェニルジカルボン酸、３，
 ４'-ビフェニルジカルボン酸、３，３'-ビフェニルジカルボン酸、４，４'-ベン
 ズフェノンジカルボン酸、３，４'-ベンゾフェノンジカルボン酸、３，３'-ベン
 15 ズフェノンジカルボン酸、４，４'-ヘキサフルオロイソプロピリデン二安息香酸、
 ４，４'-ジカルボキシジフェニルアミド、１，４-フェニレンジエタン酸、１，１
 -ビス（４-カルボキシフェニル）-１-フェニル-２，２，２-トリフルオロエ

- タン、ビス（４－カルボキシフェニル）スルフィド、ビス（４－カルボキシフェニル）テトラフェニルジシロキサン、ビス（４－カルボキシフェニル）テトラメチルジシロキサン、ビス（４－カルボキシフェニル）スルホン、ビス（４－カルボキシフェニル）メタン、５－*tert*-ブチルイソフタル酸、５－ブロモイソフタル酸、５－フルオロイソフタル酸、５－クロロイソフタル酸、２，２－ビス－（*p*－カルボキシフェニル）プロパン、４，４’－（*p*－フェニレンジオキシ）二安息香酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、及びこれらの酸クロライド体、及びヒドロキシベンズトリアゾール等との活性エステル体などを挙げることができる。また、これらは単独あるいは混合して用いてもよい。
- 10 また、本発明で好適に用いられる、４価の芳香族基 Y_1 を含むビス（*o*－アミノフェノール）としては、例えば、３，３－ジヒドロキシベンジジン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、３，３’－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、ビス－（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス－（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，
- 15 ２－ビス－（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス－（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス－（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）メタン、２，２－ビス－（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）プロパン、３，３’－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、
- 20 ４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、２，５－ジヒドロキシ－１，４－ジアミノベンゼン、４，６－ジアミノレゾルシノール、及びその混合物などが挙げられる。

また、基板との密着性の向上を目的に、ビス－（*o*－アミノフェノール）と共に、

25 １，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラフェニルジシロキサン等のジアミノシロキサン類を共重合することもできる。

芳香族ジカルボン酸ジクロライドや芳香族ジカルボン酸の活性エステル体を用いる場合、適当な溶媒中でピリジン等の塩基性化合物の存在下で、これらをビス

ー（*o*-アミノフェノール）と混合することにより、ベースポリマーを得ることができる。

一方、芳香族ジカルボン酸を用いる場合は、適当な縮合剤が必要となる。このような縮合剤としては、公知の脱水縮合剤を用いることができ、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エトキシカルボニル-2-エトキシ-1,2-ジヒドロキノリン、1,1'-カルボニルジオキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、N,N'-ジスクシンイミジルカーボネート、亜リン酸エステル等を挙げることができる。このうち、ジシクロヘキシルカルボジイミドを用いる場合には、1-ヒドロキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾールと共用することが好ましい。

- 10 反応溶媒としては、生成するベースポリマーを完全に溶解するものが好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ガンマブチロラクトン等が挙げられる。

- 15 他にも、反応溶媒の例としてケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、
20 ン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらは、必要に応じて、単独でも混合して用いることもできる。

原料として芳香族ジカルボン酸ジクロライドを用いる場合は、その分解失活を抑制するため、上記の中でも、特にグリコールエーテル系などの、無極性の溶媒に溶解し、反応に供するのが好ましい。

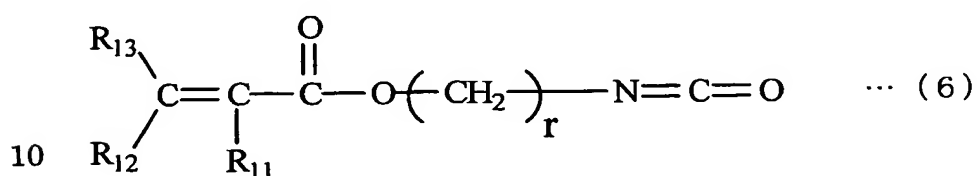
- 25 反応終了後、当該反応液を、水又は水と脂肪族低級アルコールの混合液などの、ベースポリマーに対する貧溶媒中に投入し、ベースポリマーを分散析出させ、更に再沈を繰り返すことなどによって精製し、真空乾燥を行い、ベースポリマーを単離する。

精製度を更に向上させるために、陰陽両イオン交換樹脂を適当な有機溶媒で膨

潤させて充填したカラムなどにこのベースポリマー溶液を通し、イオン性不純物を除去してもよい。

(光重合性の不飽和二重結合を有する基の導入)

本発明のA成分のうち、前記化学式(4)で示される光重合性の不飽和二重結合を有するポリアミドは、上記反応により得られたベースポリマーを有機溶媒等に再溶解し、下記化学式(6)で表される、光重合性の不飽和二重結合を含むイソシアネート化合物と反応させることによって得られる。



(式中、 R_{11} は、水素原子又は炭素数1～3の有機基、 R_{12} 、 R_{13} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3の有機基、 r は2～10の整数である。)

上記化学式(6)で表される光重合性の不飽和二重結合を含むイソシアネート化合物としては、例えば、イソシアナトエチルアクリレート、イソシアナトプロピルアクリレート、イソシアナトブチルアクリレート、イソシアナトペンチルアクリレート、イソシアナトヘキシルアクリレート、イソシアナトオクチルアクリレート、イソシアナトデシルアクリレート、イソシアナトオクタデシルアクリレート、イソシアナトエチルメタクリレート、イソシアナトプロピルメタクリレート、イソシアナトブチルメタクリレート、イソシアナトペンチルメタクリレート、イソシアナトヘキシルメタクリレート、イソシアナトオクチルメタクリレート、イソシアナトデシルメタクリレート、イソシアナトオクタデシルメタクリレート、イソシアナトエチルクロトネート、イソシアナトプロピルクロトネート、イソシアナトブチルクロトネート、イソシアナトペンチルクロトネート、イソシアナトヘキシルクロトネート等が挙げられ、好ましくは2-イソシアナトエチルメタクリレートが用いられる。

ベースポリマーと当該イソシアネート化合物との反応は、通常、0～100℃、好ましくは20～70℃の温度条件下で行われ、触媒としてトリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、キヌクリジン、1,4-ジアザビシクロ

[2, 2, 2] オクタンのようなアミン類、又はジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテートなどのような錫化合物を用いると、反応はより容易になる。

反応に用いる有機溶媒としては、イソシアネート基に不活性で、かつベースポリマーや反応生成物を含む溶存成分を完全に溶解する溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ガンマブチロラクトン等が挙げられる。他にも、ケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジクロロブタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等も使用することができる。これらは必要に応じて、単独でも、混合して用いることもできる。

この反応生成物は、そのまま本発明のネガ型感光性樹脂組成物のA成分として使用することができるが、必要に応じて、水又は水と脂肪族低級アルコールの混合液などの、生成した重合体成分に対する貧溶媒中に投入し、分散析出させ、更に再沈を繰り返すことによって精製し、乾燥して使用することもできる。

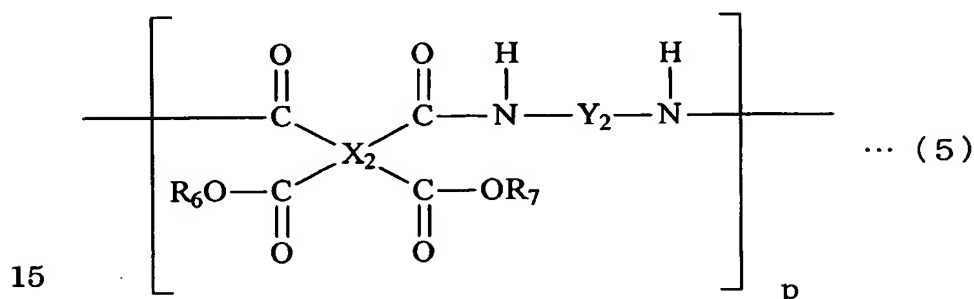
20 光重合性の不飽和二重結合を含むイソシアネート化合物の、ベースポリマーへの導入率は、ベースポリマーの水酸基のモル数に対し、10モル%以上、50モル%以下であることが好ましい。即ち、上記式(4)において、 R_1 と R_2 の合計モル数を100モル%とした場合、 R_1 と R_2 との10モル%以上、50モル%以下が光重合性の付飽和二重結合を含む有機基であることが好ましい。

25 当該イソシアネート化合物の導入率がベースポリマーの水酸基のモル数に対し10モル%未満だと、光重合時の架橋密度が低過ぎるため、光感度が低く、よってレリーフパターンの膨潤が生じやすく、実用的なレリーフパターンを得ることが難しい。同様に、導入率が50モル%を超えると、骨格中のフェノール性水酸基濃度が過度に減少するため、得られるポリアミド重合体のアルカリ水溶液現像

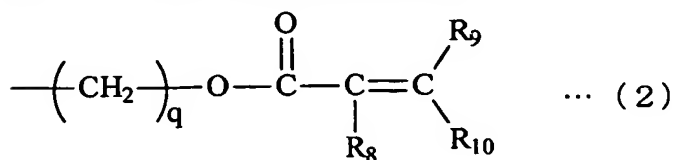
液に対する溶解性が極端に低くなり、現像後に未露光部の溶け残りが生じやすく、実用的ではない。

当該イソシアネート化合物は活性が高いため、反応溶液中に溶存する水分を介して、それ自身が一部二量化する反応が避けられない。よって、実際の反応における当該イソシアネート化合物の仕込み量は、目標とする導入率よりも若干多めにする必要があり、ベースポリマーの水酸基のモル数に対し、10～80モル%とすることが好ましい。

更に、本発明のA成分としては、下記式(5)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体も有用である。



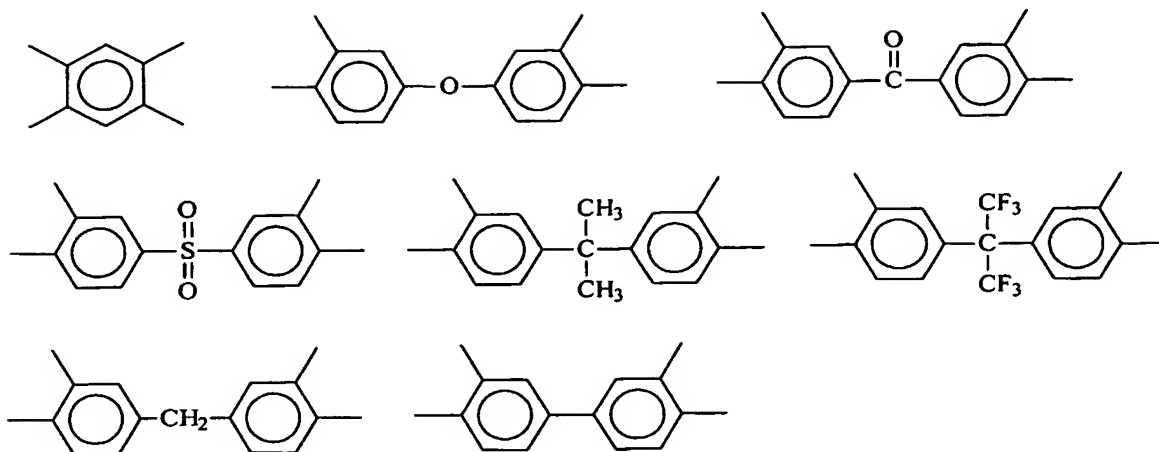
(式中、 X_2 は4価の芳香族基であって、 ---COOR_6 基及び ---COOR_7 基とそれらの隣の ---CONH--- 基とは互いにオルト位置にある。 Y_2 は2価の芳香族基であり、 p は2～150の整数である。 R_6 と R_7 は、それぞれ独立に、下記式(2)で表される光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基、又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。



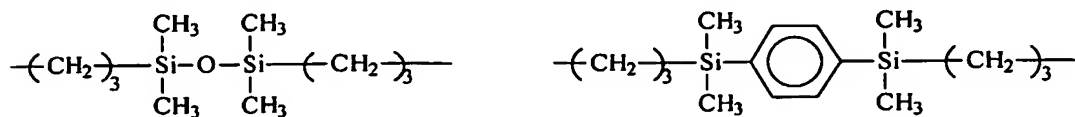
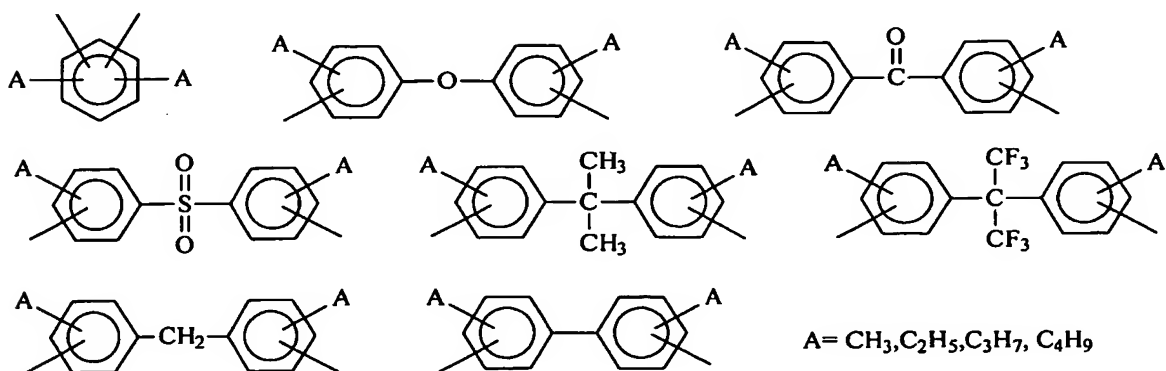
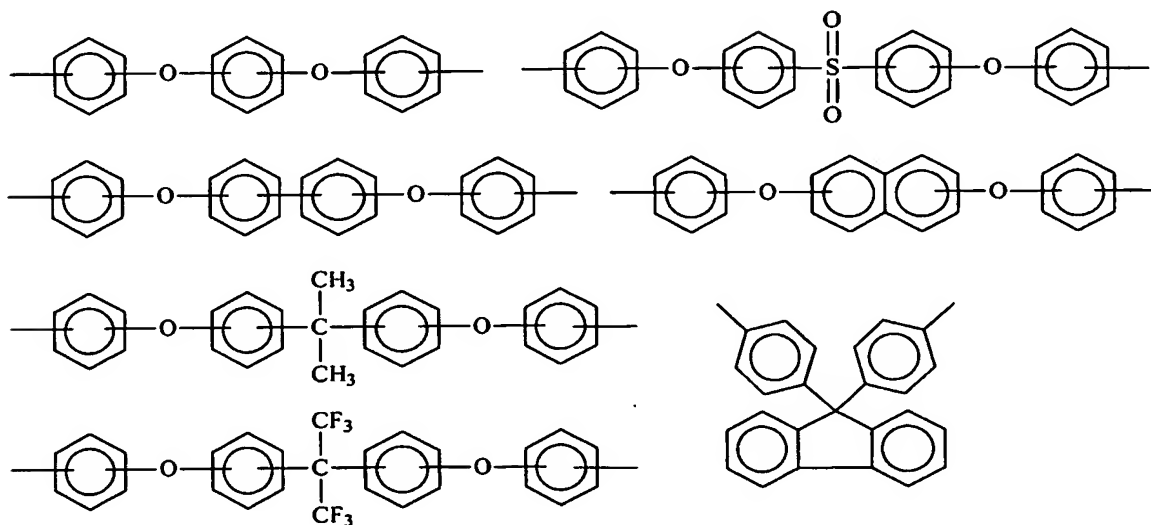
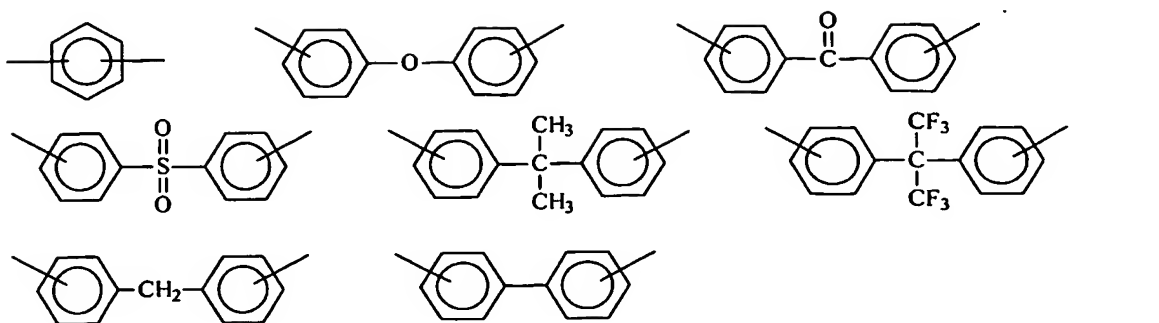
但し、 R_8 は水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、 R_9 、 R_{10} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基、 q は2～10の整数である。)

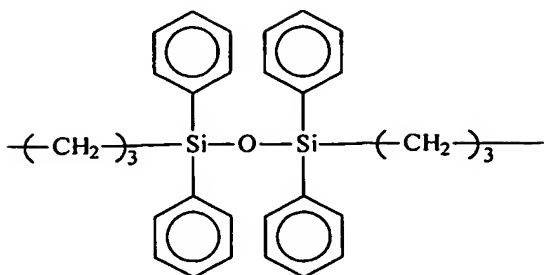
上記化学式(5)中、 X_2 で表される4価の芳香族基の例としては、以下の構造が挙げられる。

15



上記化学式（５）中、 Y_2 で表される２価の芳香族基の例としては、以下の構造が挙げられる。





本発明において、化学式（５）で表されるポリイミド前駆体は、まず、４価の芳香族基 X_2 を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物と、光重合性の不飽和二重結合を有するアルコール類及び／又は炭素数１～４の飽和脂肪族アルコール類を

５ 反応させて、ハーフアシッド／ハーフエステル体を調整した後、これと２価の芳香族基 Y_2 を含む芳香族ジアミン類との間でアミド重縮合させることにより得られる。

（ハーフアシッド／ハーフエステル体の調製）

本発明で好適に用いられる、４価の芳香族基 X_2 を含むテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、無水ピロメリット酸、ジフェニルエーテル－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホン－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルメタン－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス

１５ （３，４－無水フタル酸）プロパン、２，２－ビス（３，４－無水フタル酸）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンなどを挙げることができる。また、これらは単独で用いることが出来るのは勿論のこと、２種以上を混合して用いてもよい。

本発明で好適に用いられる光重合性の不飽和二重結合を有するアルコール類と

２０ としては、例えば、２－アクリロイルオキシエチルアルコール、１－アクリロイルオキシ－３－プロピルアルコール、２－アクリルアミドエチルアルコール、メチロールビニルケトン、２－ヒドロキシエチルビニルケトン、２－ヒドロキシ－３－メトキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシ－３－ブトキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレート、２－ヒドロ

- キシ-3-ブトキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-*t*-ブトキシ
プロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルオキシプロピルア
クリレート、2-メタクリロイルオキシエチルアルコール、1-メタクリロイル
オキシ-3-プロピルアルコール、2-メタクリルアミドエチルアルコール、2
5 -ヒドロキシ-3-メトキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブ
トキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタ
クリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピルメタクリレート、2-ヒド
ロキシ-3-*t*-ブトキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-シク
ロヘキシルオキシプロピルメタクリレートなどを挙げるができる。
- 10 上記アルコール類に、炭素数1~4の飽和脂肪族アルコール、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*t e r t*-ブタノールなどを一部混合して用いることもできる。

- 前述の式(5)で表されるポリイミド前駆体においては、 R_6 と R_7 の合計モルを100%とした場合、 R_6 と R_7 との70モル%以上が上記アルコール類由
15 来の不飽和二重結合を有する有機基であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることが最も好ましい。

- 上記本発明に好適な芳香族酸二無水物とアルコール類とを、ピリジンなどの塩基性触媒の存在下、適当な溶媒中で攪拌溶解、混合することにより、酸無水物のエステル化反応が進行し、所望のハーフアシッド/ハーフエステル体を得ること
20 ができる。

- 反応溶媒としては、ハーフアシッド/ハーフエステル体、及びこれとジアミン成分とのアミド重縮合生成物であるポリイミド前駆体を完全に溶解するものが好ましく、例えば、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ガンマブチロラクトン等が挙げられる。
25

他にも、溶媒としてはケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコー

ルジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジクロロブタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらは必要に応じて、単独でも混合して用いることもできる。

5 (ポリイミド前駆体の調製)

上記ハーフアシッド/ハーフエステル体溶液に、氷冷下、適当な脱水縮合剤、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エトキシカルボニル-2-エトキシ-1, 2-ジヒドロキノリン、1, 1'-カルボニルジオキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、N, N'-ジスクシンイミジルカーボネートなどを投入混合し、ハーフアシッド/ハーフエステル体をポリ酸無水物とした後に、本発明で好適に用いられる、2価の芳香族基 Y_2 を含むジアミン類を、別途溶媒に溶解又は分散させておいたものを滴下投入し、アミド重縮合させることにより、目的のポリイミド前駆体を得ることが出来る。

本発明で好適に用いられる、2価の芳香族基 Y_2 を含むジアミン類としては、
15 例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 20 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビ

ス〔4- (3-アミノフェノキシ) フェニル〕エーテル、1, 4-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、9, 10-ビス (4-アミノフェニル) アントラセン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス (3-アミノプロピルジメチルシリル) ベンゼン、オルトトリジンスルホン、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン、及びこれらのベンゼン環上の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、ハロゲンなどで置換されたもの、例えば3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、及びその混合物などが挙げられる。

また、各種基板との密着性の向上を目的に、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラフェニルジシロキサン等のジアミノシロキサン類を共重合することもできる。

反応終了後、当該反応液中に共存している脱水縮合剤の吸水析出物を、必要に応じて濾別する。続いて、該反応液に、水又は脂肪族低級アルコール、又はその混合液などの、得られた重合体成分に対する貧溶媒を投入し、重合体成分を析出させ、更に再溶解、再沈析出操作などを繰り返すことによって精製し、真空乾燥を行い、目的のポリイミド前駆体成分を単離する。

精製度を更に向上させるために、陰陽イオン交換樹脂を適当な有機溶媒で膨潤させて充填したカラムに、この重合体の溶液を通し、イオン性不純物を除去してもよい。

< B成分 >

次に、光重合性の不飽和二重結合を有するモノマー、B成分について説明する。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物のB成分として用いられる、光重合性の不飽和二重結合を有するモノマーとしては、光重合開始剤により重合可能な（メタ）アクリル化合物が好ましく、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート（各エチレングリコールユニットの数2～20）、ポリエチレングリコールジメ
5 タクリレート（各エチレングリコールユニットの数2～20）、ポリ（1，2-プロピレングリコール）ジアクリレート、ポリ（1，2-プロピレングリコール）ジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、メチレンビスアクリル
10 アミド、N-メチロールアクリルアミド、エチレングリコールジグリシジルエーテル-メタクリル酸付加物、グリセロールジグリシジルエーテル-アクリル酸付加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル-アクリル酸付加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル-メタクリル酸付加物、N，N'-ビス（2-メタクリロイルオキシエチル）尿素などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの使用にあたっては、必要に応じて、単独でも2種以上を
15 混合して用いてもかまわない。

B成分の添加量は、本発明のA成分に対して、1～50質量部とするのが好ましい。ただし、本発明のA成分がポリベンズオキサゾール前駆体の場合は、10～50質量部、好ましくは20～50質量部、より好ましくは30～45質量部
20 である。また、本発明のA成分がポリイミド前駆体の場合は、1～50質量部、好ましくは1～20質量部、より好ましくは1～10質量部である。B成分添加量が1質量部を下回ると、光重合時の架橋密度が低過ぎるために、光感度が低く、よって現像後のレリーフパターンの膨潤が激しく、実用的なレリーフパターンを得ることが難しいためであり、また、添加量が50質量部を上回ると、逆に光重
25 合時の架橋密度が高くなり過ぎるため、露光に際して、基板面からの散乱光による未露光部への影響が大きくなり、未露光部に現像後残滓が生じやすく、好ましくないためである。

<C成分>

次に、光重合開始剤C成分について説明する。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物のC成分として用いられる光重合開始剤としては、例えば、

- (a) ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-
5-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノンなどのベンゾフェ
ノン誘導体、
- (b) 2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピ
オフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのアセトフェノ
ン誘導体、
- 10 (c) チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサ
ントン、ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体、
- (d) ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルー β -メトキシエチルア
セタールなどのベンジル誘導体、
- (e) ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾイン誘導体、
- 15 (f) 1-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)
オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*o*-メトキシカルボ
ニル) オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシ
カルボニル) オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*o*-ベ
ンゾイル) オキシム、1, 3-ジフェニルプロパントリオン-2-(*o*-エトキ
20 シカルボニル) オキシム、1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-
(*o*-ベンゾイル) オキシムなどのオキシム類、

などが好ましく挙げられる。また、これらの使用にあたっては、単独でも2種以
上の混合物でもかまわない。

- 上記した光重合開始剤の中では、特に光感度の点で、(f) のオキシム類が、
25 より好ましい。C成分の添加量は、本発明のA成分に対して、1~20質量部、
好ましくは2~10質量部、より好ましくは4~8質量部である。これは、添加
量が1質量部を下回る場合、露光に際して、光ラジカル重合が十分に進行するだ
けのラジカルが供給されないため、光感度が低く、よって現像後のパターンの膨
潤が激しく、実用的なレリーフパターンを得ることが難しいためであり、また、

逆に添加量が20重量部を上回ると、塗膜表面付近での露光光線の吸収が大きくなりすぎるため、基板面付近まで露光光線が到達せず、よって光架橋が膜厚方向で不均一となり、やはり実用的なレリーフパターンを得ることが難しいためである。

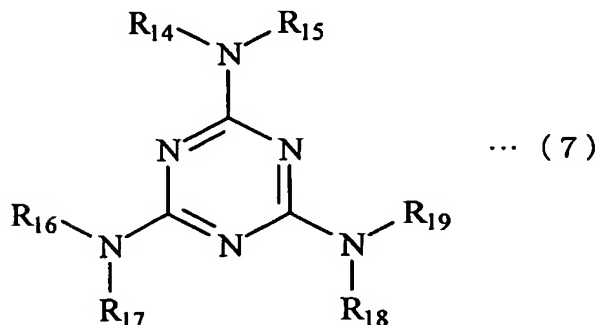
5

<D成分>

つぎに、D成分のメラミン樹脂について説明する。

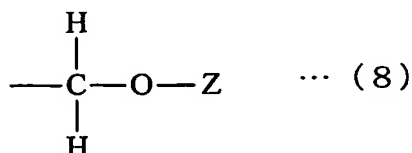
本発明に用いられるD成分のメラミン樹脂とは、下記化学式(7)で表される構造を有する単量体、又は該単量体が重合した重合体と該単量体との混合物をいうものとする。D成分はA成分の加熱環化処理の際に、同時にA成分と架橋しうるか、もしくはそれ自身が架橋ネットワークを形成しうる化合物であり、本発明のネガ型感光性樹脂組成物に用いた場合、加熱硬化処理後のポリベンズオキサゾール皮膜及びポリイミド皮膜は、従来にない優れた耐熱性、耐薬品性、高温耐フラックス性を発現する。

15



20

(式中、 $R_{14} \sim R_{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は下記式(8)で表される一価の有機基である。



25

但し、置換基 $R_{14} \sim R_{19}$ の全てが水素原子であることはない。また、Zは、水素原子又は炭素数1～4の脂肪族基であるが、全てが水素原子であることはない。)

上記式(7)中の $R_{14} \sim R_{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ

メチル基、アルコキシメチル基のいずれかを示すが、全てが水素原子であるもの、すなわちメラミンそのものは、本発明においてD成分が果たすべき熱架橋効果が期待できない。熱架橋効果が期待できるのは、 $R_{14} \sim R_{19}$ の少なくとも2箇所以上が、ヒドロキシメチル基及び／又はアルコキシメチル基で置換されたもの
5 であり、この置換の程度が高いほど、本発明のポリアミド及びその熱変成体であるポリベンズオキサゾール又はポリイミドの分子間架橋効率を高くすることができる。

また、ヒドロキシメチル基で置換されたものとアルコキシメチル基で置換されたものを比較すると、アルコキシメチル基で置換されたものの方が自己縮合性が
10 低く、よって本発明のネガ型感光性樹脂組成物の保存安定性を高める事ができ、より好ましい。

このアルコキシメチル基としては、具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、*i*s*o*-プロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*t*er*t*-ブトキシメチル基などが好適例として挙げられる。

15 また、このアルコキシメチル基置換部位は、上記好適例のうちのいずれか一種類のみの構造であつてもよいし、複数種が混在する形であつてもよいが、安定性や架橋効率を考慮すると、上記化学式(8)のZが、より低分子量であるものが好ましい。従って、化学式(7)中の $R_{14} \sim R_{19}$ がすべてメトキシメチル基であるもの、即ちヘキサメトキシメチルメラミンが、本発明におけるD成分として最も好ましい。
20

本発明で好適に用いられるメラミン樹脂は、重合度が1.0である場合は、単量体、すなわち化学式(7)で示される基本単位構造そのものを有する。また重合度が1.0を上回るものは、通常、化学式(7)の環に結合している窒素原子の一部が、 $-CH_2-$ 、もしくは $-CH_2-O-CH_2-$ 構造を介して、隣接する基本単位構造の環に結合している窒素原子と連結している、二量体以上の複数成分からなる重合体成分と、基本単位構造そのものである単量体成分との混合体である。その重合度は、通常、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)のピーク面積比による加重平均重合度で表される。
25

本発明においては、好適に用いられる上述のメラミン樹脂であつて、重合度

(GPCピーク面積比加重平均重合度)が1.0を上回るものは、当該重合度の単一成分のみで構成されるものであってもよいし、単量体成分と二量体以上の複数の重合体成分の混合体であっても構わないが、その重合度(GPCピーク面積比加重平均重合度)は、1.0以上、2.2以下であることが好ましい。

- 5 これは、メラミン樹脂の重合度が高いほど、本発明のネガ型感光性樹脂組成物中において、その主成分であるポリアミドとの相溶性が低下するため、それ自身が凝集しやすく、同時にメラミン樹脂間の自己縮合も起こりやすくなるためである。その重合度が2.2を上回ると、メラミン樹脂成分が析出したり、組成物の保存安定性が低下する傾向が顕著になるためである。
- 10 また、D成分の添加量は、本発明のポリアミドA成分に対して、5～30質量部、好ましくは5～20質量部、より好ましくは8～15質量部である。これは、添加量が5質量部を下回ると、本発明の諸効果、すなわちポリベンズオキサゾール皮膜又はポリアミド皮膜の耐熱性、耐薬品性の向上効果が極めて薄くなるためであり、添加量が30質量部を上回ると、本発明の諸効果は充分であるものの、
- 15 感光性樹脂組成物中において、それ自身が凝集しやすく、同時にメラミン樹脂間の自己縮合も起こりやすくなるため、メラミン樹脂成分が析出したり、組成物の保存安定性が低下する傾向が顕著になるためである。

<その他の成分>

- 20 以上4種類の成分以外にも、本発明のネガ型感光性樹脂組成物には、所望に応じ、光感度向上のための増感剤を添加することができる。このような増感剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2,6-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2,6-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、2-(4-ジメチルアミノシンナミリデン)インダノン、2-(4-ジメチルアミノベンジリデン)インダノン、2-(p-4-ジメチルアミノビフ

- フェニル) ベンゾチアゾール、1, 3-ビス (4-ジメチルアミノベンジリデン) アセトン、1, 3-ビス (4-ジエチルアミノベンジリデン) アセトン、3, 3'-カルボニル-ビス (7-ジエチルアミノクマリン)、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンジルオキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-p-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、4-モルホリノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、2-メルカプトベンズイミダゾール、1-フェニル-5-メルカプト-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1-シクロヘキシル-5-メルカプト-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1-(tert-ブチル)-5-メルカプト-1, 2, 3, 4-テトラゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル) ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル) ベンズチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル) ナフト (1, 2-p) チアゾール、2-(p-ジメチルアミノベンゾイル) スチレンなどが挙げられる。また、使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でもかまわない。その添加量は、他の添加剤成分量との兼ね合いもあるが、ポリアミド成分に対して15質量部以下であることが好ましい。
- また、ネガ型感光性樹脂組成物のワニスを形成させるために、希釈溶剤を用いてもよいが、このような溶剤成分として、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、ガンマブチロラクトン、 α -アセチル-ガンマブチロラクトン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチルなどが挙げられる。使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物には、所望に応じ保存時の組成物溶液の粘度

や光感度の安定性を向上させるために重合禁止剤を添加することができる。このような重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、N-ニトロソジフェニルアミン、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリ
5 コールエーテルジアミン四酢酸、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、2-ニトロソ-5-(N-エチル-N-スルフォプロピルアミノ)フェノール、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム
10 塩、N-ニトロソ-N-(1-ナフチル)ヒドロキシルアミンアンモニウム塩、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-tert-ブチル)フェニルメタンなどを用いることができるが、これらに限定されるものではない。その添加量は、本発明のポリアミド成分に対して、5質量部以下であることが好ましい。添加量が5質量部を上回ると、本来期待すべき光架橋反応そのものを阻害し、光感度の低下を引き起
15 こす懸念があるためである。

以上の他にも、本発明の感光性樹脂組成物には、散乱光吸収剤や塗膜平滑性付与剤、シランカップリング剤などをはじめ、本発明のネガ型感光性樹脂組成物の諸特性を阻害するものでない限り、必要に応じて、種々の添加剤を適宜配合することが出来る。

20

本発明のネガ型感光性樹脂組成物の使用例を以下に示す。

まず該組成物を適当な基材、例えばシリコンウェハー、セラミック、アルミ基板などに塗布する。塗布方法としては、スピンコーター、スプレーコーター、浸漬、印刷、ブレードコーター、ロールコーティング等が利用できる。80～12
25 0℃でプリベークすることにより塗膜を乾燥した後、コンタクトアライナー、ミラプロジェクション、ステッパー等の露光投影装置を用いて、所望のフォトマスクを介して化学線を照射する。

化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線などが利用できるが、本発明においては、200～500nmの波長のものを用いるのが好ましい。パター

ンの解像度及び取扱い性の点で、その光源波長は、特にUV-i線（365 nm）が好ましく、露光投影装置としてはステッパーが好ましい。

この後、光感度の向上などの目的で、必要に応じて、任意の温度、時間の組み合わせ（好ましくは温度40℃～120℃、時間10秒～240秒）による露光

5 後ベーク（PEB）や、現像前ベークを施してもよい。

次に現像が行われるが、浸漬法、パドル法、回転スプレー法等の方法から選択して行うことが出来る。

現像液としては、塗膜が本発明のアルカリ可溶性のポリベンズオキサゾール前駆体組成物からなる場合には、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩類等の水溶液、及びこれらに、必要に応じてメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤などを適当量添加したものを使用することが出来る。

15 塗膜が本発明のポリイミド前駆体組成物からなる場合には、現像液としては、その良溶媒を単独で、もしくは良溶媒と貧溶媒を適宜混合して用いることが出来る。良溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ガンマブチロラクトン、 α -アセチル-ガンマブチロラクトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどが、貧溶媒としては、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び水などが用いられる。良溶媒と貧溶媒を混合して用いる場合、その混合比率は、使用するポリイミド前駆体組成物塗膜の溶解性や、使用する現像方法に応じて調整さ
20
25 れる。

現像終了後、リンス液により洗浄を行い、現像液を除去することにより、ネガ型のパターン付き塗膜が得られる。リンス液としては、蒸留水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル等を単独

又は適宜混合して用いたり、また段階的に組み合わせて用いることもできる。

このようにして得られたポリアミドのパターン付き塗膜は、200℃以上に加熱し、脱水環化反応を進行させることにより、また架橋が同時に起こることにより耐熱性や耐薬品性に富んだポリベンズオキサゾール皮膜又はポリイミド皮膜に

5 変換される。このような加熱環化処理は、ホットプレート、イナートオープン、温度プログラムを設定できる昇温式オープンなどを用いて行うことが出来る。加熱環化させる際の雰囲気気体としては空気を用いてもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガスを用いてもよい。

- 10 上述のポリアミドを含有するネガ型感光性樹脂組成物によって、半導体装置を製造できる。また、上述のポリベンズオキサゾール皮膜又はポリイミド皮膜によるレリーフパターン形成方法を用いて、半導体装置が製造できる。

以下、例により本発明の実施形態の例を詳細に説明する。

15

参考例1 (ポリベンズオキサゾール前駆体PBO-1の合成)

- 容量2Lのセパラブルフラスコ中で、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 436g、ピリジン13.45g(0.17mol)、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP) 124.53g(0.34mol)を室温(24℃)で混合攪拌し、溶解させた。これに、
- 20 別途ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG) 248g中にジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボニルジクロリド(DEDC) 82.63g(0.28mol)を溶解させたものを、滴下漏斗より滴下した。この際、15~20℃の水浴でセパラブルフラスコを冷却した。滴下に要した時間は20分、反応液
- 25 温は最高で30℃であった。

滴下終了から1時間攪拌放置し、その後、反応液を5Lの水に高速攪拌下で滴下し、生成した重合体を分散析出させ、これを回収し、適宜水洗、脱水の後に真空乾燥を施し、アミノ基を両末端に有するポリベンズオキサゾール前駆体を得た。このポリマーのポリスチレン換算GPC重量平均分子量(THF溶媒)は103

00、残溶媒率は13.95%、収率は86.51%であった。

参考例2（感光性ポリベンズオキサゾール前駆体PSP-1の合成）

参考例1で得られたPBO-1に以下の方法により光重合性の不飽和二重結合を有する有機基を導入した。

PBO-1の乾燥粉体100gを容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、ガンマブチロラクトン（GBL）400gを加えて再溶解し、ジブチルスズジラウレート0.85gを加え、オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途GBL51gに2-イソシアナトエチルメタクリレート16.94g（0.109mol）を加え、PBO-1の収率及び当該反応への使用量から算出して、PBO-1の全水酸基の35モル%に相当するものを15分かけて滴下した。

滴下終了後、50℃にて4時間攪拌した。4時間後、この反応液をイオン交換水4Lに滴下し、その際析出する重合体を分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、光重合性の不飽和二重結合を有する感光性ポリベンズオキサゾール前駆体PSP-1を得た。

この反応では、イソシアネートはポリマー末端のアミノ基と優勢に反応しつつも、ポリマー骨格中の水酸基とも反応するため、ポリマー末端部ではウレア結合、骨格中の水酸基部分の一部ではウレタン結合を介してメタクリレート基が導入された構造になっている。

このポリマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、骨格の繰り返し単位部分の芳香環上の水素原子に由来する積分強度の和と、導入されたメタクリレート基の炭素-炭素二重結合の先端部分の水素原子2個に由来する積分強度との比率より、骨格全体に対するメタクリレート基の導入率を算出することができる。本例の場合、メタクリレート基の導入率は、骨格中の全水酸基に対して28.6%と算出された。即ち、PSP-1は、上記式（4）において、 R_1 と R_2 との合計モルを100モル%とした場合、 R_1 と R_2 との28.6モル%が上記式（3）で表される光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基である化合物である。

参考例 3 (感光性ポリベンズオキサゾール前駆体 P S P - 2 の合成)

参考例 1 で得られた P B O - 1 に以下の方法により光重合性の不飽和二重結合を有する有機基を導入した。

- P B O - 1 の乾燥粉体 1 0 0 g を容量 1 L のセパラブルフラスコに入れ、ガンマブチロラクトン (G B L) 4 0 0 g を加えて再溶解し、ジブチルスズジラウレート 1. 5 7 g を加え、オイルバスにて 5 0 °C に加温した。これに、別途 G B L 9 4 g に 2 - イソシアナトエチルメタクリレート 3 1. 3 5 g (0. 2 0 2 m o l。これは、P B O - 1 の収率及び当該反応への使用量から算出して、P B O - 1 の全水酸基の 6 5 モル%に相当する) を溶解したものを 3 0 分かけて滴下した。
- 10 滴下終了後、5 0 °C にて 4 時間攪拌した。4 時間後、この反応液をイオン交換水 4 L に滴下し、その際析出する重合体を分離、洗浄した後、5 0 °C にて 2 4 時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体 P S P - 2 を得た。

- 参考例 2 と同様の手法で算出したメタクリレート基の導入率は、骨格中の全水酸基に対して 5 5. 3 % であった。即ち、P S P - 2 は、上記式 (4) において、 R_1 と R_2 との合計モルを 1 0 0 モル% とした場合、 R_1 と R_2 との 5 5. 3 モル% が上記式 (3) で表される光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基である化合物である。

20 参考例 4 (感光性ポリベンズオキサゾール前駆体 P S P - 3 の合成)

参考例 1 で得られた P B O - 1 に以下の方法により光重合性の不飽和二重結合を有する有機基を導入した。

- P B O - 1 の乾燥粉体 1 0 0 g を容量 1 L のセパラブルフラスコに入れ、ガンマブチロラクトン (G B L) 4 0 0 g を加えて再溶解し、ジブチルスズジラウレート 0. 2 4 g を加え、オイルバスにて 5 0 °C に加温した。これに、別途 G B L 1 5 g に 2 - イソシアナトエチルメタクリレート 4. 8 1 g (0. 0 3 1 m o l。これは、P B O - 1 の収率及び当該反応への使用量から算出して、P B O - 1 の全水酸基の 1 0 モル%に相当する) を溶解したものを 1 0 分かけて滴下した。この反応液をイオン交換水 4 L に滴下し、その際析出する重合体を分離、洗浄した

後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体PSP-3を得た。

参考例2と同様の手法で算出したメタクリレート基の導入率は、骨格中の全水酸基に対して8.3%であった。即ち、PSP-3は、上記式(4)において、

- 5 R₁とR₂との合計モルを100モル%とした場合、R₁とR₂との8.3モル%が上記式(3)で表される光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基である化合物である。

参考例5 (感光性ポリイミド前駆体PSP-4の合成)

- 10 容量5Lのセパラブルフラスコに、ジフェニルエーテル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物310.22g (1.00mol)、2-メタクリロイルオキシエチルアルコール270.69g (2.08mol)、ピリジン158.2g (2.00mol)、GBL1000gを投入、混合し、常温で16時間攪拌放置した。これに、ジシクロヘキシルカルボジイミド400.28g (1.94mol)
- 15 94mol)をGBL400gに溶解希釈したものを、氷冷下、30分ほどかけて滴下投入し、続いて4,4'-ジアミノジフェニルエーテル185.97g (0.93mol)をGBL650gに分散させたものを、60分ほどかけて加えた。氷冷のまま3時間攪拌し、その後エタノールを50g加え、氷冷バスを取り外し、更に1時間攪拌放置した。上記プロセスで析出してきた固形分(ジシクロヘキシルウレア)
- 20 10を加圧濾別した後、反応液を40Lのエタノールに滴下投入し、その際析出する重合体を分離、洗浄し、50℃で24時間真空乾燥することにより、感光性ポリイミド前駆体PSP-4を得た。ポリスチレン換算GPC重量平均分子量(THF溶媒)は22000であった。

25 参考例6 (感光性ポリイミド前駆体PSP-5の合成)

容量5Lのセパラブルフラスコに、無水ピロメリット酸65.44g (0.30mol)、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物225.56g (0.70mol)、2-メタクリロイルオキシエチルアルコール270.69g (2.08mol)、ピリジン158.2g (2.00mol)、

GBL 1000 g を投入、混合し、常温で 16 時間攪拌放置した。これに、ジシクロヘキシルカルボジイミド 412.66 g (2.00 mol) を GBL 400 g に溶解希釈したものを、氷冷下、30 分ほどかけて滴下投入し、続いて 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 185.97 g (0.93 mol) を GBL 5650 g に分散させたものを、60 分ほどかけて加えた。氷冷のまま 3 時間攪拌し、その後エタノールを 50 g 加え、氷冷バスを取り外し、室温で更に 1 時間攪拌放置した。上記プロセスで析出してきた固形分 (ジシクロヘキシルウレア) を加圧濾別した後、反応液を 40 L のエタノールに滴下投入し、その際析出する重合体を分離、洗浄し、50℃で 24 時間真空乾燥することにより、感光性ポリイミド前駆体 PSP-5 を得た。ポリスチレン換算 GPC 重量平均分子量 (THF 溶媒) は 30000 であった。

<実施例 1>

感光性ポリベンズオキサゾール前駆体 (PSP-1) 100 質量部に、テトラ
15 エチレングリコールジメタクリレート 16 質量部、N, N'-ビス (2-メタクリロイルオキシエチル) 尿素 16 質量部、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2- (O-ベンゾイル) オキシム 6 質量部、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂 (三和ケミカル社製、商標名ニカラック、品番 MW-30HM、重合度 1.0) 10 質量部、1-フェニル-5-メルカプト-1, 2, 3, 4-テトラゾール 2 質量部、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 1 質量部、N-ニトロソジフェニルアミン 0.1 質量部を加え、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 220 質量部に溶解させ、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

<実施例 2>

25 感光性ポリベンズオキサゾール前駆体 (PSP-1) 100 質量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート 16 質量部、N, N'-ビス (2-メタクリロイルオキシエチル) 尿素 16 質量部、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2- (O-ベンゾイル) オキシム 6 質量部、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂 (三和ケミカル社製、商標名ニカラック、品番 MW-30HM、重合度 1.

0) 10質量部、ミヒラーズケトン2質量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1質量部を加え、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)220質量部に溶解させ、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

5 <実施例3～7及び比較例1～3>

メラミン樹脂とその添加量を、表1の如く用いる以外は、実施例2と同様にし、ワニス状の感光性樹脂組成物を得た。

<比較例4～8>

- 10 本発明のA成分、B成分、C成分である、それぞれ光重合性の不飽和二重結合を有するポリアミド、光重合性の不飽和二重結合を有するモノマー、光重合開始剤、及びその添加量を、表2の如く用いる以外は、実施例2と同様にし、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

15 <実施例8>

感光性ポリイミド前駆体(PSP-4)100質量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート4質量部、1,3-ジフェニルプロパントリオール-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム4質量部、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂(三和ケミカル社製、商標名ニカラック、品番MW-30HM、重合度1.

- 20 0)10質量部、1-フェニル-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾール1質量部、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン4質量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.05質量部を加え、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)105質量部及び乳酸エチル45質量部の混合溶媒に溶解させ、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

25

<実施例9～13及び比較例9～11>

メラミン樹脂とその添加量を、表1の如く用いる以外は、実施例8と同様にし、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

<比較例 1 2 ~ 1 4>

本発明のA成分、B成分、C成分である、それぞれ光重合性の不飽和二重結合を有するポリアミド、光重合性の不飽和二重結合を有するモノマー、光重合開始剤、及びその添加量を、表2の如く用いる以外は、実施例8と同様にして、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

<実施例 1 4>

感光性ポリイミド前駆体 (PSP-4) 70質量部と感光性ポリイミド前駆体 (PSP-5) 30質量部の混合物に、テトラエチレングリコールジメタクリレート 4質量部、1, 3-ジフェニルプロパントリオン-2- (O-エトキシカルボニル) オキシム 4質量部、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂 (三和ケミカル社製、商標名ニカラック、品番MW-30HM、重合度1.0) 10質量部、1-フェニル-5-メルカプト-1, 2, 3, 4-テトラゾール 1質量部、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) アニリン 4質量部、N-ニトロソジフェニルアミン 0.05質量部を加え、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 105質量部及び乳酸エチル 45質量部の混合溶媒に溶解させ、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

<実施例 1 5 ~ 1 9、比較例 1 5 ~ 1 7>

メラミン樹脂とその添加量を、表1の如く用いる以外は、実施例14と同様にして、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

<比較例 1 8 ~ 2 0>

本発明のA成分、B成分、C成分である、それぞれ光重合性の不飽和二重結合を有するポリアミド、光重合性の不飽和二重結合を有するモノマー、光重合開始剤、及びその添加量を、表2の如く用いる以外は、実施例14と同様にして、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

<比較例 2 1>

メラミン樹脂の代わりに、エポキシ系架橋剤であるエポライト3002（共栄社化学製）を、ポリアミド成分に対して10質量部用いる以外は、実施例2と同様にして、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

5 <比較例22>

メラミン樹脂の代わりに、トリアリルイソシアヌレートを、ポリアミド成分に対して10質量部用いる以外は、実施例2と同様にして、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

10 <比較例23>

メラミン樹脂の代わりに、エポキシ系架橋剤であるエポライト3002（共栄社化学製）を、ポリアミド成分に対して10質量部用いる以外は、実施例8と同様にして、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

15 <比較例24>

メラミン樹脂の代わりに、トリアリルイソシアヌレートを、ポリアミド成分に対して10質量部用いる以外は、実施例8と同様にして、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

20 <比較例25>

メラミン樹脂の代わりに、エポキシ系架橋剤であるエポライト3002（共栄社化学製）を、ポリアミド成分に対して10質量部用いる以外は、実施例14と同様にして、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

25 <比較例26>

メラミン樹脂の代わりに、トリアリルイソシアヌレートを、ポリアミド成分に対して10質量部用いる以外は、実施例14と同様にして、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

表 1

	メラミン樹脂	メーカー	商標名	品番	重合度	添加量※ (質量部)
実施例1	ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-30HM	1.0	10
実施例2	ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-30HM	1.0	10
実施例3	ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-390	1.0	10
実施例4	メトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-100LM	1.3	10
実施例5	メトキシメチル化メラミン樹脂	三井サイテック	サイメル	303	1.7	10
実施例6	メトキシ/プロトキシ混合 メチル化メラミン樹脂	三井サイテック	サイメル	235	1.4	10
実施例7	プロトキシメチル化メラミン樹脂	三井サイテック	マイコート	506	2.2	10
実施例8	ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-30HM	1.0	10
実施例9	メトキシメチル化メラミン樹脂	三井サイテック	サイメル	303	1.7	10
実施例10	メトキシ/プロトキシ混合 メチル化メラミン樹脂	三井サイテック	サイメル	235	1.4	10
実施例11	プロトキシメチル化メラミン樹脂	三井サイテック	マイコート	506	2.2	10
実施例12	メトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-100LM	1.3	10
実施例13	ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-390	1.0	10
実施例14	ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-30HM	1.0	10
実施例15	メトキシメチル化メラミン樹脂	三井サイテック	サイメル	303	1.7	10
実施例16	メトキシ/プロトキシ混合 メチル化メラミン樹脂	三井サイテック	サイメル	235	1.4	10
実施例17	プロトキシメチル化メラミン樹脂	三井サイテック	マイコート	506	2.2	10
実施例18	メトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-100LM	1.3	10
実施例19	ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-390	1.0	10
比較例1	なし	—	—	—	—	0
比較例2	メトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-100LM	1.3	3
比較例3	メトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-100LM	1.3	40
比較例9	なし	—	—	—	—	0
比較例10	メトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-100LM	1.3	3
比較例11	メトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-100LM	1.3	40
比較例15	なし	—	—	—	—	0
比較例16	メトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-100LM	1.3	3
比較例17	メトキシメチル化メラミン樹脂	三和ケミカル	ニカラック	MW-100LM	1.3	40

※添加量の値は、本発明のA成分であるポリアミドに対する質量部。

表 2

	A成分 (質量部)	B成分 (質量部)	C成分 (質量部)
比較例 4	PSP-3 (100)	4EM (16) BMU (16)	PDO (6)
比較例 5	PSP-2 (100)	4EM (16) BMU (16)	PDO (6)
比較例 6	PSP-1 (100)	4EM (30) BMU (30)	PDO (6)
比較例 7	PSP-1 (100)	4EM (16) BMU (16)	PDO (0.5)
比較例 8	PSP-1 (100)	4EM (16) BMU (16)	PDO (25)
比較例 12	PSP-4 (100)	4EM (55)	PTO (4)
比較例 13	PSP-4 (100)	4EM (4)	PTO (0.5)
比較例 14	PSP-4 (100)	4EM (4)	PTO (25)
比較例 18	PSP-4 (70) P SP-5 (30)	4EM (55)	PTO (4)
比較例 19	PSP-4 (70) P SP-5 (30)	4EM (4)	PTO (0.5)
比較例 20	PSP-4 (70) P SP-5 (30)	4EM (4)	PTO (35)

4EM: テトラエチレングリコールジメタクリレート

BMU: N, N'-ビス (2-メタクリロイルオキシエチル) 尿素

PDO: 1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2- (0-ベンゾイル) オキシム

5 PTO: 1, 3-ジフェニルプロパントリオン-2- (0-エトキシカルボニル) オキシム

(ポリアミド塗膜の作製とリソグラフィ評価)

上記の実施例、比較例で得られたワニス状ネガ型感光性樹脂組成物を、予め 3-アミノプロピルトリエトキシシランで前処理しておいた 5 インチシリコンウェ
 10 ハー上に、スピンコーター (東京エレクトロン製、型式名クリーントラックマー
 ク 7) を用いて塗布し、95℃で 3 分間プリバークし、初期膜厚 10 ミクロンの
 塗膜を得た。

この塗膜に、i 線ステッパー露光機 (ニコン製、型式名 NSR 2005 i 8
 A) により、評価用フォトマスクを通して、露光量を 50~500 mJ/cm²
 15 の範囲で段階的に変化させて露光した。露光終了から 60 秒後、ホットプレート
 を用いて、70℃で 90 秒間の露光後バーク (PEB) を施した。

その後、実施例 1~7、比較例 1~8、比較例 21~22 の組成物の塗膜に関
 しては、2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (クラリアン
 トジャパン製、品番 AZ 300 MIF) を用いて、未露光部が完全に溶解消失す
 20 るまでの時間に 1.4 を乗じた時間にわたりパドル現像を施し、引き続き純水で

20秒間リンスし、ネガ型のパターン付き塗膜を得た。

また実施例8～19、比較例9～20、比較例23～26の組成物の塗膜に関しては、ガンマブチロラクトンとキシレンの50/50 (v/v%) 混合溶媒を用いて、未露光部が完全に溶解消失するまでの時間に1.4を乗じた時間の回転
5 スプレー現像を施し、引き続きイソプロパノールで20秒間リンスし、ネガ型のパターン付き塗膜を得た。

得られたパターン付き塗膜を光学顕微鏡下で観察し、膨潤のないシャープなレリーフパターンが得られる最低露光量（感度）、最低露光量照射時におけるバイアホール（矩形の現像溶出部）の解像度（解像度）、現像後の凝集析出分や残滓
10 の有無などを評価した。また露光量 150 mJ/cm^2 のパターンにおける現像前と現像後の膜厚を計測しその変化率（現像残膜率）を算出した。結果を表3に示す。

表 3

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	析出	残滓	現像残膜率 (%)
実施例1	1 1 0	4	○	○	8 2
実施例2	1 2 0	4	○	○	8 1
実施例3	1 1 0	3. 5	○	○	8 5
実施例4	1 2 0	4. 5	○	○	8 0
実施例5	1 2 0	4. 5	○	○	8 2
実施例6	1 3 0	4. 5	○	○	7 8
実施例7	1 5 0	6	○	○	7 2
実施例8	1 0 0	5	○	○	9 0
実施例9	1 1 0	5	○	○	9 1
実施例10	1 1 0	5	○	○	9 0
実施例11	1 3 0	7. 5	○	○	8 3
実施例12	1 1 0	5	○	○	9 2
実施例13	1 0 0	4. 5	○	○	9 5
実施例14	1 3 0	6	○	○	9 0
実施例15	1 3 0	6. 5	○	○	9 3
実施例16	1 4 0	6. 5	○	○	9 1
実施例17	1 5 0	7. 5	○	○	8 2
実施例18	1 3 0	6	○	○	9 0
実施例19	1 1 0	5	○	○	9 6
比較例1	1 2 0	4	○	○	7 8
比較例2	1 2 0	4	○	○	8 0
比較例3	1 3 0	1 2	×	×	7 9
比較例4	5 0 0 以上	解像せず	○	×	4 6
比較例5	2 0 0	2 5	○	×	8 9
比較例6	1 3 0	1 6	○	△	7 8
比較例7	4 5 0	2 2	○	×	5 1
比較例8	1 0 0	1 8	○	×	8 3
比較例9	1 1 0	5	○	○	9 0
比較例10	1 0 0	5	○	○	9 1
比較例11	1 1 0	9	×	×	9 1
比較例12	1 3 0	2 0	○	×	7 6
比較例13	4 6 0	2 8	○	×	4 9
比較例14	1 0 0	1 8	○	×	9 2
比較例15	1 3 0	6	○	○	9 3
比較例16	1 3 0	6	○	○	9 1
比較例17	1 4 0	1 2	×	×	9 1
比較例18	1 6 0	2 5	○	×	7 2
比較例19	4 6 0	3 0	○	×	4 2
比較例20	1 0 0	2 2	○	×	9 2
比較例21	1 5 0	6	○	○	7 5
比較例22	1 4 0	6	○	○	8 1
比較例23	1 5 0	7	○	○	8 5
比較例24	1 5 0	6. 5	○	○	9 0

表 3 (続き)

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	析出	残滓	現像残膜率 (%)
比較例25	1 7 0	7. 5	○	○	8 7
比較例26	1 6 0	7	○	○	9 3

析出、残滓の評価指標 ○：なし △：僅かに発生 ×：激しく発生

(耐熱性の評価)

本発明の実施例、比較例の各ワニスを、上述のリソグラフィー評価と同様にし
 5 て、5インチシリコンウェハー上に塗布、プリベークした後、縦型キュア炉（光
 洋リンドバーク製、形式名VF-2000B）を用いて、窒素雰囲気下、350
 °Cで2時間の加熱硬化処理を施し、硬化後膜厚5μmのポリベンズオキサゾール
 皮膜及びポリイミド皮膜を作製した。この皮膜を、ダイシングソー（ディスコ製、
 型式名DAD-2H/6T）を用いて3.0mm幅にカットし、フッ化水素酸水
 10 溶液に浸漬してシリコンウェハー上から剥離し、短冊状のフィルムサンプルとし
 た。

このフィルムサンプルのガラス転移温度（T_g）を、熱機械分析装置（島津製
 作所製、形式名TMA-50）を用いて測定し、ポリベンズオキサゾール皮膜及
 びポリイミド皮膜の耐熱性の指標とした。測定条件は、試料長10mm、定荷重
 15 200g/mm²、測定温度範囲25°C～450°C、昇温速度10°C/min、
 窒素雰囲気である。結果を表4に示す。

(耐薬品性の評価)

上述のリソグラフィー評価で得られたパターン付き塗膜を、前出の縦型キュア
 20 炉にセットし、窒素雰囲気下、350°Cで2時間の加熱硬化処理を施し、硬化後
 膜厚5μmのパターン付きポリベンズオキサゾール皮膜及びポリイミド皮膜を作
 製した。これを、85°Cに加熱したレジスト剥離液（東京応化工業製、品番10
 5）に1時間浸漬した。これを冷却後、水洗、乾燥させ、光学顕微鏡で観察して
 パターンのダメージ、主にクラックやしわなどの発生の有無を評価した。

25 また、薬品浸漬前後の膜厚を測定し、その変化率（膜厚変化率）を算出した。
 結果を表4に示す。

(高温耐フラックス性の評価)

耐薬品性の評価と同様のパターン付きポリベンズオキサゾール及びポリイミド皮膜を作製し、フラックス（日本アルファメタルズ製、商標名ソルボンド、品番
5 R5003）をスピコート（500回転で20秒間）した。これを、メッシュベルト式連続焼成炉（光洋リンドバーク製、形式名6841-20AMC-36）を用いた、模擬的なハンダリフロー条件で、窒素雰囲気下、ピーク温度380℃まで加熱した。

この際、評価の客観性を確保する上で重要なのは、昇温速度、ピーク温度付近
10 での滞留時間、冷却速度などの温度プロファイルの規格であるが、これは、半導体装置の評価方法に関する、米国半導体業界団体の標準規格であるIPC/JEDEC J-STD-020Aの7.6項記載のハンダリフロー条件に準拠する形で、ハンダ融点を高温の310℃と仮定し、規格化した。

上記模擬リフロー処理後の皮膜をキシレンに10分間、次いで2-プロパノール
15 ルに10分間浸漬静置してフラックスを除去し、乾燥させた後、光学顕微鏡下で観察してパターンのダメージ、主にクラックやしわの発生の有無を評価した。

また、一連の処理前後の膜厚を測定し、その変化率（膜厚変化率）を算出した。結果を表4に示す。

表 4

	耐薬品性 (85°C*60min)		高温耐フラックス性 (380°C)		Tg (°C)
	クラック	膜厚変化率 (%)	クラック	膜厚変化率 (%)	
実施例1	○	1 0 1	○	1 0 5	3 8 8
実施例2	○	1 0 2	○	1 0 5	3 8 8
実施例3	○	1 0 0	○	1 0 1	3 9 3
実施例4	○	1 0 3	○	1 0 6	3 8 6
実施例5	○	1 0 2	○	1 0 7	3 8 9
実施例6	○	1 0 1	○	1 0 5	3 7 8
実施例7	○	1 0 6	○	1 0 9	3 6 8
実施例8	○	1 0 1	○	1 0 5	3 5 9
実施例9	○	1 0 2	○	1 0 6	3 6 1
実施例10	○	1 0 2	○	1 0 4	3 6 6
実施例11	○	1 0 5	○	1 0 7	3 5 2
実施例12	○	1 0 2	○	1 0 5	3 7 0
実施例13	○	1 0 0	○	1 0 1	3 7 2
実施例14	○	1 0 4	○	1 0 6	3 6 6
実施例15	○	1 0 6	○	1 0 8	3 6 8
実施例16	○	1 0 7	○	1 0 8	3 6 9
実施例17	○	1 0 7	○	1 1 0	3 5 8
実施例18	○	1 0 2	○	1 0 3	3 7 5
実施例19	○	1 0 1	○	1 0 2	3 7 9
比較例1	×	1 1 2	×	1 3 3	2 5 5
比較例2	×	1 1 0	×	1 2 9	2 6 2
比較例3	○	1 0 1	○	1 0 2	3 9 7
比較例4	○	1 0 2	○	1 0 6	3 8 5
比較例5	○	1 0 3	○	1 0 8	3 8 8
比較例6	○	1 0 2	○	1 0 6	3 8 8
比較例7	○	1 0 3	○	1 0 6	3 8 7
比較例8	○	1 0 2	○	1 0 7	3 8 9
比較例9	—※1	0※1	×	1 2 1	2 4 5
比較例10	×	2 3※2	×	1 1 6	2 9 6
比較例11	○	1 0 3	○	1 0 5	3 7 2
比較例12	○	1 0 5	○	1 0 5	3 6 0
比較例13	○	1 0 2	○	1 0 4	3 6 0
比較例14	○	1 0 4	○	1 0 5	3 6 1
比較例15	×	2 4※2	×	1 1 9	2 5 1
比較例16	×	6 3※2	×	1 1 4	3 0 1
比較例17	○	1 0 4	○	1 0 6	3 8 2
比較例18	○	1 0 5	○	1 0 6	3 6 5
比較例19	○	1 0 2	○	1 0 5	3 6 6
比較例20	○	1 0 2	○	1 0 6	3 6 5
比較例21	×	1 1 0	×	1 3 5	2 6 1
比較例22	×	1 1 2	×	1 3 1	2 6 0
比較例23	—※1	0※1	×	1 2 0	2 4 6
比較例24	—※1	0※1	×	1 1 9	2 5 0

表 4 (続き)

	耐薬品性 (85℃*60min)		高温耐フラックス性 (380℃)		Tg (℃)
	クラック	膜厚変化率 (%)	クラック	膜厚変化率 (%)	
比較例25	×	31 ^{※2}	×	120	250
比較例26	×	35 ^{※2}	×	122	252

クラックの評価指標 ○：クラックなし ×：クラック発生

※1 耐性なく、完全に溶出。 ※2 耐性弱く、膜減り激しい。

比較例1、比較例9、比較例15は、本発明の要件のうち、メラミン樹脂が含まれない場合であるが、これと比較して、本発明の実施例の場合、優れたリソグラフィ特性と高い耐熱性、耐薬品性が、極めて高いレベルで両立されており、高精細で、かつ高温に晒される半導体装置の製造プロセスにも、充分対応できる材料といえる。

比較例2、比較例10、比較例16は、メラミン樹脂の添加量が本発明の好適範囲よりも少な過ぎる場合であり、比較例3、比較例11、比較例17は、逆にメラミン樹脂の添加量が多過ぎる場合である。メラミン樹脂の添加量が少なすぎると、耐熱性、耐薬品性が不充分であり、逆に多すぎると、耐熱性、耐薬品性は充分であるものの、現像後の残滓の発生が激しく、いずれの場合も本発明の実施例には及ばない。

比較例4～5は、本発明のA成分であるポリアミドが、ポリベンズオキサゾール前駆体である場合の、光重合性の不飽和二重結合を有する基の導入率が、本発明の好適範囲よりも少なすぎるか、もしくは多過ぎる場合である。

また、比較例6、比較例12、比較例18は、本発明のB成分である光重合性の不飽和二重結合を有するモノマーの添加量が、本発明の好適範囲よりも多過ぎる場合である。

更に、比較例7～8、比較例13～14、比較例19～20は、本発明のC成分である光重合開始剤の添加量が、本発明の好適範囲よりも少なすぎるか、もしくは多過ぎる場合である。いずれの場合も、十分なリソグラフィ特性が確保できておらず、本発明の実施例には及ばない。

更に、比較例21～26は、本発明のメラミン樹脂の代わりに、一般的な架橋

剤であるエポキシ樹脂系架橋剤又はトリアリルイソシアヌレートを用いた場合であるが、いずれの場合も、耐薬品性、高温耐フラックス性が全く確保できず、本発明の実施例には及ばない。

5 産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明によって提供されるネガ型感光性樹脂組成物は、アルカリ現像ネガ型、もしくは溶剤現像ネガ型の優れたリソグラフィー特性を有しており、同時にこの感光性樹脂組成物の塗膜を加熱硬化させて得られるポリベンゾオキサゾール又はポリミイド皮膜は、極めて高い耐熱性、耐薬品性を備えているため、近年の半導体装置製造プロセス上の高い要求を、充分満足しうるものである。

10

請求の範囲

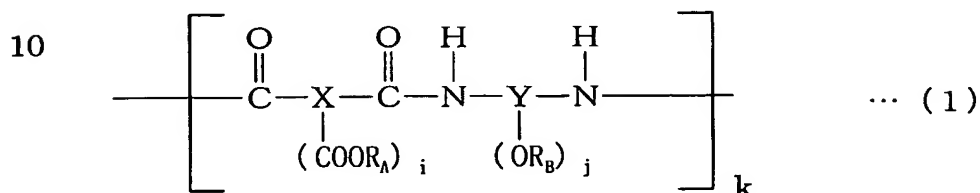
1. (A) 光重合性の不飽和二重結合を有する下記式 (1) で表される構造単位を有するポリアミド：100質量部、

5 (B) 光重合性の不飽和二重結合を有するモノマー：1～50質量部、

(C) 光重合開始剤：1～20質量部、及び

(D) メラミン樹脂：5～30質量部、

を含有するネガ型感光性樹脂組成物。



(式中、Xは2～4価の芳香族基、Yは2～4価の芳香族基、である。i及びj

15 は0～2の整数で*i* + *j* = 2を満たし、*k*は2～150の整数、である。R_Aは、

独立に下記式 (2) で表される光重合性の不飽和二重結合を有する1価の有機基、

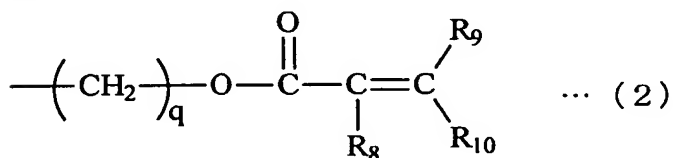
又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。R_Bは、独立に水素原子、又は下記式

(3) で表される光重合性の不飽和二重結合を有する1価の有機基である。但し、

R_Bの全モル数を100モル%とした場合、その10モル%以上、50モル%以

20 下が下記式 (3) で表される光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基で

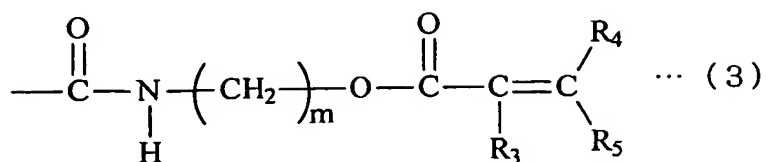
ある。



25 式中、R₈は水素原子または炭素数1～3の有機基であり、R₉、R₁₀は、そ

それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3の有機基、*q*は2～10の整数であ

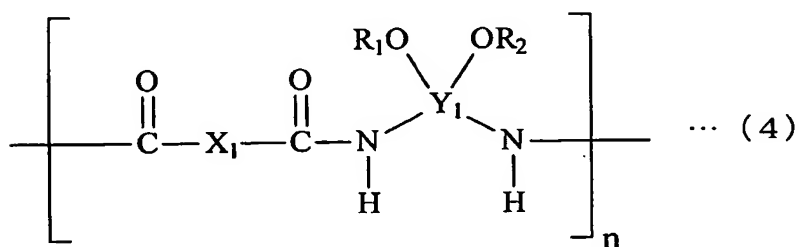
る。



- 5 式中、 R_3 は水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3の有機基であり、 m は2～10の整数である)

2. (A) 光重合性の不飽和二重結合を有するポリアミドが、下記式(4)で表される構造単位を有するポリベンズオキサゾール前駆体である、請求項1に記

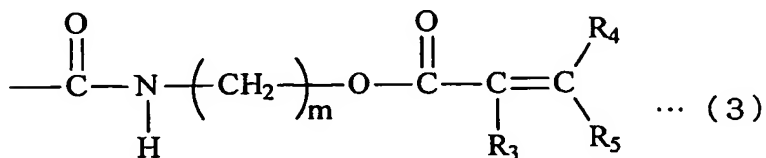
- 10 載のネガ型感光性樹脂組成物。



15

(式中、 X_1 は2価の芳香族基、 Y_1 は4価の芳香族基、であり、 n は2～150の整数である。 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子又は下記式(3)で表される、光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基である。但し、

- 20 R_1 と R_2 との合計モルを100モル%とした場合、 R_1 と R_2 との10モル%以上、50モル%以下が、下記式(3)で表される、光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基である。

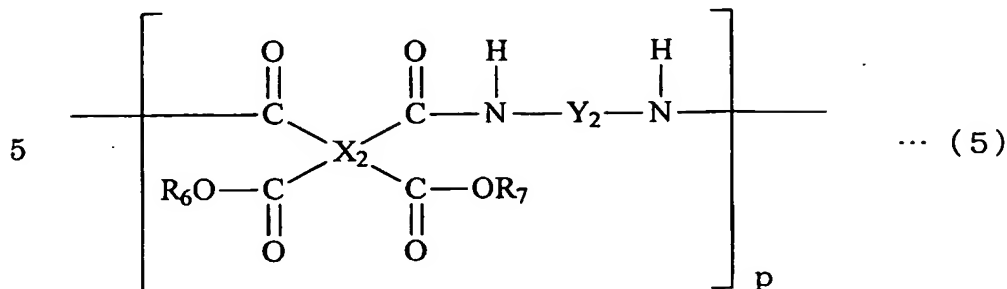


25

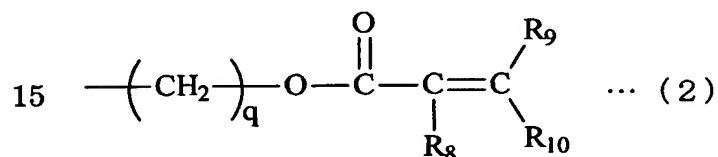
式中、 R_3 は水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、 m は2～10の整数である。)

3. (A) 光重合性の不飽和二重結合を有するポリアミドが、下記式(5)で

表される構造単位を有するポリイミド前駆体である、請求項 1 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。



- (式中、 X_2 は4価の芳香族基であって、 $-\text{COOR}_6$ 基及び $-\text{COOR}_7$ 基とそれらの隣の $-\text{CONH}-$ 基とは互いにオルト位置にある。 Y_2 は2価の芳香族基であり、 p は2～150の整数である。 R_6 と R_7 は、それぞれ独立に、下記式(2)で表される光重合性の不飽和二重結合を有する一価の有機基、又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。



但し、 R_8 は水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、 R_9 、 R_{10} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基、 q は2～10の整数である。)

- 20 4. (D) メラミン樹脂の重合度が1.0以上、2.2以下である、請求項1～3のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

5. (D) メラミン樹脂が、ヘキサメトキシメチル化メラミンである、請求項1～3のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

- 25 6. (1) 請求項1～5のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を基材に塗布すること、

(2) この塗膜に、パターニングマスクを介して活性光線を照射、露光すること、

(3) 現像液を用いて塗膜の未露光部を溶解除去してレリーフパターンを形成すること、

(4) 200℃以上の温度で塗膜を加熱し、硬化させることを含む、

耐熱性、耐薬品性のレリーフパターンを形成する方法。

7. レリーフパターンを請求項 6 に記載のレリーフパターン形成方法により形成することを含む、半導体装置の製造方法。

8. 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を用いることを
5 含む半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/038, G03F7/027, G03F7/004, C08G73/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/038, G03F7/027, G03F7/004, C08G73/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-242744 A (Asahi Kasei Corp.), 19 September, 1995 (19.09.95), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-72470 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 March, 2002 (12.03.02), Full text & WO 01/51991 A1	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2003 (01.10.03)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/038、G03F7/027、G03F7/004、C08G73/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/038、G03F7/027、G03F7/004、C08G73/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-242744 A (旭化成工業株式会社) 1995.09.19, 全文, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-72470 A (日本化薬株式会社) 2002.03.12, 全文, & WO 01/51991 A1	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.10.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2H

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3231